

(54) (Title of the Invention)

Method of producing artificial marble plate having irregularity pattern

(57) (Abstract)

(Object) An object is to provide a method of efficiently producing acrylic artificial marble having irregularity patterns on its surface, excellent in design, and having excellent heat resistance and weather resistance.

(Constitution) A hardening acrylic resin composition composed of a partially polymerized acrylic monomer showing flowability in heating and a filler having a particle size of 400 μ or less is hot pressing-molded at two stages of a lower pressure of less than 30 kg/cm² and a higher pressure of 30 kg/cm² or more in a press via a hard plate having irregularity patterns to obtain an artificial marble plate having irregularity patterns.

(Claim)

1. A method of producing an artificial marble plate having irregularity patterns, comprising heat pressing-molding a hardening acrylic resin composition composed of a partially polymerized acrylic monomer showing flowability in heating and a filler having a particle size of $400\ \mu$ or less first at a lower pressure of less than $30\ \text{kg/cm}^2$ until the surface of the hardening acrylic resin composition is hardened, then, at a higher pressure of $30\ \text{kg/cm}^2$ or more, in a press, via a hard plate having irregularity patterns.

(Detailed Description of the Invention)

(0001)

(Field of the Invention)

The present invention relates to a method of producing an artificial marble plate excellent in design having various irregularity patterns formed on its surface.

(0002)

(Prior Art)

Artificial marbles produced from acrylic resins and unsaturated polyester resins containing fillers are, due to merits that it has beauty corresponding to natural stone and that it can be produced in large amount also industrially, frequently used in applications such as system kitchens and top boards of tables in kitchen, washing and dressing tables, bathtubs and the like.

(0003)

These artificial marbles having various patterns and tones

are developed by production makers, however, all of them have two-dimensional patterns on a smooth surface or utilize semi-transparency of artificial marbles, and an artificial marble plate having stereoscopic irregularity patterns has not been provided yet. Particularly, acrylic resin-based artificial marble plates excellent in heat resistance, weather resistance and mechanical strength are usually produced by a casting method, therefore, it is difficult to produce the intended patterns as they are by volumetric shrinkage in hardening even if a mold frame having irregularity patterns is used. There is also a method of imparting irregularity patterns on an artificial marble plate in the form of flat plate using an NC router, however, there are problems in this case that it should be further polished, productivity thereof is poor, and the like.

(0004)

(Problems to be solved by the Invention)

An object of the present invention is to provide a method of efficiently producing an acrylic resin-based artificial marble plate excellent in design having irregularity patterns, which have not been established conventionally.

(0005)

(Means for solving the Problems)

According to the present invention, a method of producing an artificial marble plate having irregularity patterns, comprising heat pressing-molding a hardening acrylic resin composition composed of a partially polymerized acrylic monomer showing flowability in heating and a filler having a particle

size of 400 μ or less first at a lower pressure of less than 30 kg/cm² until the surface of the hardening acrylic resin composition is hardened, then, at a higher pressure of 30 kg/cm² or more, in a press, via a hard plate having irregularity patterns, is provided.

(0006)

Namely, it has been found that heat pressing-moldability of a hardening acrylic resin composition composed of a partially polymerized acrylic monomer showing flowability in heating and a filler having a particle size of 400 μ or less, in first heat pressing the hardening acrylic resin composition, causes (1) partial exudation of the partially polymerized acrylic monomer onto the surface to coat the periphery of the hardening acrylic resin composition, then, causes (2) hardening of the partially polymerized acrylic monomer to form a thin transparent hardened film having irregularity patterns on its surface (at this point, the inside is not hardened yet), then, in heat pressing at higher pressure, causes (3) hardening of the whole body of the hardening acrylic resin composition. Further, it has been found that the resulted molded body shows gloss irrespective of the irregularity patterns on its surface, additionally, patterns of the hard plate used can be correctly reproduced and releasability is excellent, and the like, leading to completion of the present invention.

(0007)

The present invention will be illustrated in detail below. The partially polymerized acrylic monomer used in the present

invention is obtained by heating a mixture obtained by further adding (C) a poly-functional methacrylate having two or more methacryl groups in the molecule to (A) an alkyl or hydroxyalkyl methacrylate or a mixture of (A) and (B) an α , β -ethylenylacally unsaturated monomer copolymerizable with this (A), in the presence of an organic peroxide, azo-based compound or the like, for polymerization to an extent showing flowability. The extent of polymerization is desirably a polymerization ratio of 80% or less.

(0008)

As the alkyl or hydroxyalkyl methacrylate (A), there are mentioned methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, lauryl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate and the like, and particularly, methyl methacrylate is preferable. As the α , β -ethylenylacally unsaturated monomer (B), styrene, α -methylstyrene and the like are listed. Further, as the poly-functional methacrylate having two or more methacryl groups in the molecule (C), ethylene glycol dimethacrylate, 1,6-hexanediol dimethacrylate, neopentyl glycol dimethacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate and the like are listed. Additionally, polymerizable monomers such as divinylbenzene, diallyl phthalate and the like can be used in combination, if necessary.

(0009)

As the filler, inorganic fillers such as aluminum hydroxide, aluminum oxide, calcium carbonate, calcium silicate, calcium aluminate, magnesium hydroxide, silica, talc, clay and the like,

organic colored materials, and the like are listed, and aluminum hydroxide is particularly preferable because of excellent transparency and fire protecting property. It is necessary that the particle size of these fillers is 400 μ or less (In the present invention, the shape of fillers is not limited to sphere, and the term particle size means a maximum length of any direction of a filler). When the particle size is over 400 μ , irregularity patterns cannot be formed correctly, and a mixing property with a partially polymerized acrylic monomer and heat pressing moldability deteriorate. Fillers are used so that the amount thereof is 50 to 80 wt% based on the whole body of a hardening acrylic resin composition.

(0010)

The above-mentioned fillers are added to the above-mentioned partially polymerized acrylic monomer and they are mixed by a kneader, extrusion kneader, mixing roll and the like to obtain a hardening acrylic resin composition used in the present invention. Depending on occasions, fillers may be previously mixed before producing the partially polymerized acrylic monomer without any properties.

(0011)

The method of producing an artificial marble plate having irregularity patterns of the present invention will be illustrated in order. First, the above-mentioned hardening acrylic resin composition is placed on a hot board of a press, and a hard plate having irregularity patterns is further piled up thereon. When irregularity patterns are necessary on both

surfaces of an artificial marble plate, a hard plate having irregularity patterns may be advantageously be used also on the lower part of the above-mentioned hardening acrylic resin composition. For preventing shape breakage, a mold frame can also be used on the periphery of the above-mentioned hardening acrylic resin composition. In this case, it is desirable that the upper mold frame has resiliency for changing pressure in heat pressing, and for example, an elastic sealing material is used on the upper part of the mold frame.

(0012)

Next, the hardening acrylic resin composition is heat pressing-molded at a temperature of 100 to 140°C and a pressure of less than 30 kg/cm² for 0.5 to 3 minutes until the surface of the hardening acrylic resin composition is hardened. In this procedure, a part of the partially polymerized acrylic monomer of the hardening acrylic resin composition is exuded to thinly coat the whole body of the hardening acrylic resin composition, which is hardened by heat to become a transparent coat having irregularity patterns. Subsequently, this is heat pressing-molded at a higher pressure of 30 kg/cm² or more. Since the surface of the hardening acrylic resin composition is already hardened in this point, heat pressing-molding is performed without shape breakage and the whole body is hardened to obtain an artificial marble plate having irregularity patterns on its surface.

(0013)

When the initial pressing pressure is 30 kg/cm² or more, a

hardening acrylic resin composition having flowability by heating initiates to flow out of the system due to no-hardening of the surface, volumetric shrinkage in hardening occurs rapidly, consequently, correct irregularity patterns cannot be formed, undesirably. The initial pressing pressure is particularly preferably about 10 to 20 kf/cm².

(0014)

(Action)

When a hardening acrylic resin composition used in the present invention is pressed at lower pressure, the hardening acrylic resin composition does not flow excessively and a transparent partially polymerized acrylic monomer exudes onto the surface, and is hardened by heat of a hot plate of a press, to form a transparent and glossy coat having irregularity patterns on the surface. Even if pressing is conducted at higher pressure after formation of a coat, a not-hardened hardening acrylic resin composition inside does not flow out outside because of protection by the coat. Further, since the particle size of fillers in the hardening acrylic resin composition is small, it is possible to easily form even finer irregularity patterns.

(0015)

(Example)

The present invention will be illustrated specifically by an example below.

Production Example

A polymerization catalyst is added to 20 parts by weight of

neopentyl glycol dimethacrylate and 80 parts by weight of a methyl methacrylate syrup containing 10% of polymethyl methacrylate and they were reacted at 50°C for 3 hours to obtain a partially polymerized methacrylate monomer in the form of gel having a polymer content of 31%. Thus obtained partially polymerized acrylic monomer was ground to obtain 40 parts by weight of pellets which were mixed with 60 parts by weight of aluminum hydroxide sufficiently to obtain a hardening acrylic resin composition. This showed a nature which was granular at room temperature and flows when heated.

(0016)

Example

The hardening acrylic resin composition 1 obtained in Production Example was filled in a mold frame 2 placed on a lower heat board 5' of a press, a mirror surface-processed stainless plate 4 having irregularity patterns of a depth of 100 μ carrying an elastic sealing material 3 pasted on a part in contact with the mold frame 2 was piled on this, heat pressing was conducted at a temperature of 130°C and a pressure of 25 kg/cm² for 1 minute by upper and lower heat boards 5, 5' of the press, subsequently, the pressure was increased to 30 kg/cm² and maintained for 10 minutes to harden the hardening acrylic resin composition 1, then, cooled and removed from the mold frame. The resulted artificial marble plate was a plate of excellent gloss having a thickness of 3 mm and having on its surface the same irregularity patterns as those of the stainless plate 4.

(0017)

(Effect)

According to the present invention, it has become possible to produce an artificial marble having irregularity patterns excellent in precise design in short period of time, consequently, it has further become possible to widen the utilization range of the artificial marble plate.

(Brief Explanation of Drawings)

Fig. 1 is a schematic view showing the process of producing the artificial marble plate of the present invention, and (A) shows the condition before heat pressing-molding and (B) shows the condition during heat pressing-molding.

Fig. 2 is a perspective view showing one example of the artificial marble plate obtained in the present invention.

(Explanation of remarks)

- 1: hardening acrylic resin composition
- 2: mold frame
- 3: elastic sealing material
- 4: hard plate having irregularity patterns
- 5: upper heat board of press
- 6: lower heat board of press

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-23773

(43)公開日 平成 6 年(1994) 2 月 1 日

(51)Int.Cl.⁵

B 2 9 C 43/14

C 0 8 L 33/00

// B 4 4 C 1/20

B 2 9 K 33: 04

105: 16

識別記号

L H U

庁内整理番号

7365-4F

7921-4J

C 9134-3K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平4-207297

(22)出願日

平成 4 年(1992) 7 月10日

(71)出願人 000206473

大倉工業株式会社

香川県丸亀市中津町1515番地

(72)発明者 岡 一則

香川県丸亀市瓦町310- 1

(72)発明者 伊豫 俊治

香川県丸亀市三条町1409- 8

(72)発明者 谷脇 宏

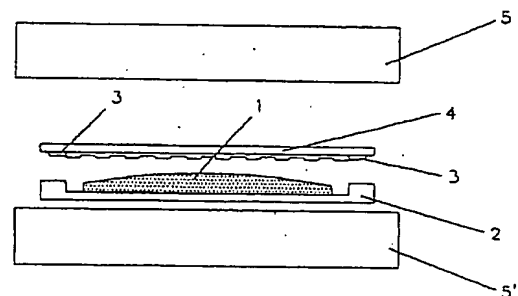
香川県丸亀市中津町1515番地

(54)【発明の名称】 凹凸模様を有する人工大理石板の製造方法

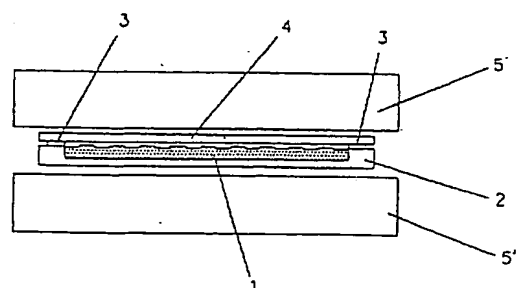
(57)【要約】

【目的】 表面に凹凸模様を有する意匠性に優れ、かつ耐熱性、耐候性のよいアクリル系人工大理石の効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 加熱すると流動性を示す部分重合アクリル系単量体と粒径が400μ以下の充填材からなる硬化性アクリル系樹脂組成物を凹凸模様を有する硬質板を介して、プレス機中で30kg/cm²未満の低圧と30kg/cm²以上の高圧の2段階に分けて熱圧成形して凹凸模様を有する人工大理石板を得る。



(A)



(B)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】加熱すると流動性を示す部分重合アクリル系単量体と粒径が 400μ 以下の充填材からなる硬化性アクリル系樹脂組成物を凹凸模様を有する硬質板を介して、プレス機中でまず 30 kg/cm^2 未満の低圧で該硬化性アクリル系樹脂組成物の表面が硬化する程度まで熱圧成形し、つづいて 30 kg/cm^2 以上の高圧で熱圧成形することを特徴とする凹凸模様を有する人工大理石板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面に種々の凹凸模様が施された意匠性に富んだ人工大理石板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】充填材を含有したアクリル系樹脂や不飽和ポリエステル樹脂から製造される人工大理石は天然石に劣らない美観を有し、工業的にも大量生産が可能であるなどの利点があるため、台所のシステムキッチンやテーブルの天板、洗面化粧台やバスタブ等の用途に盛んに使用されるようになってきている。

【0003】これらの人工大理石は各製造メーカーによって様々な模様や色調を有するものが開発されているが、それらは全て平滑な表面に平面的な模様をつけたり、人工大理石の半透明性を利用したものであり、立体的な凹凸模様を有する人工大理石板はいまだ提供されていなかった。特に、耐熱性、耐候性、機械的強度に優れたアクリル樹脂系の人工大理石板は通常注形法で製造されるため、凹凸模様を有する型枠を用いても硬化時の体積収縮によって目的とする模様をそのまま再現することは困難であった。また、平板状の人工大理石板に NC ルーター等を用いて凹凸模様を付与する方法もあるが、この場合は後から更に研磨する必要があること、生産性が悪いこと等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来にない凹凸模様を有する意匠性の優れたアクリル樹脂系の人工大理石板の効率のよい製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、加熱すると流動性を示す部分重合アクリル系単量体と粒径が 400μ 以下の充填材からなる硬化性アクリル系樹脂組成物を凹凸模様を有する硬質板を介して、プレス機中でまず 30 kg/cm^2 未満の低圧で該硬化性アクリル系樹脂組成物の表面が硬化する程度まで熱圧成形し、つづいて 30 kg/cm^2 以上の高圧で熱圧成形することを特徴とする凹凸模様を有する人工大理石板の製造方法が提供される。

【0006】即ち、加熱すると流動性を示す部分重合アクリル系単量体と粒径が 400μ 以下の充填材からなる

硬化性アクリル系樹脂組成物が熱圧成形性を有すること、該硬化性アクリル系樹脂組成物は最初の熱圧時には、(1) 部分重合アクリル系単量体が表面に一部滲み出して該硬化性アクリル系樹脂組成物の周囲を覆い、ついで(2) 前記部分重合アクリル系単量体が硬化し表面に凹凸模様を有する薄い透明硬化膜が形成される(この時点では内部はまだ未硬化である)。つづいて、更に高圧にして熱圧すると(3) 該硬化性アクリル系樹脂組成物全体が硬化することを見いだした。そして、得られた成形物は表面に凹凸模様を有するにもかかわらず光沢があり、しかも使用した硬質板の模様が正確に再現できること、離形性に優れている等の特性があることを見いだし本発明に到ったのである。

【0007】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で使用する部分重合アクリル系単量体はアルキル又はヒドロキシアリルメタクリレート(A)、若しくは(A)及びこれと共重合しうる α 、 β -エチレン性不飽和単量体(B)の混合物に更に分子中に2個以上のメタクリル基を有する多官能性メタクリレート(C)を加えた混合物を有機過酸化物、アゾ系化合物等の重合触媒の存在下で加熱すると流動性を示す程度にまで重合させて得られる。重合の程度は重合率が80%以下が望ましい。

【0008】アルキル又はヒドロキシアリルメタクリレート(A)としてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられるが特にメチルメタクリレートが好ましい。また、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体(B)としてはスチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。更に、分子中に2個以上のメタクリル基を有する多官能性メタクリレート

(C)としてはエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる。そのほかジビニルベンゼン、ジアリルフタレート等の重合性モノマーも必要に応じて併用できる。

【0009】また、充填材としては水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、タルク、クレイ等の無機充填材や有機着色材その他が挙げられるが、水酸化アルミニウムが透明性、防火性がよいので特に好ましい。これらの充填材の粒径は 400μ 以下であることが必要である(本発明においては充填材の形状を球形に限定するものではなく粒径とは充填材のいずれかの方向の最大長を意味する。)。粒径が 400μ を超えると凹凸模様が正確に形成できなくなるとともに、部分重合アクリル系樹脂単量体との混合性や、熱圧成形性が悪くなる。また、充填材は硬化性アクリル系樹脂組成物全体に対して50~80重量%になるよう

に使用する。

【0010】前記部分重合アクリル系樹脂単量体に前記充填材を加えニーダー、押出混練機、ミキシングロール等で混合して本発明で使用する硬化性アクリル系樹脂組成物が得られる。なお、場合によっては部分重合アクリル系樹脂単量体を製造する際に前もって充填材を混合しておいてもなんら差し支えない。

【0011】本発明の凹凸模様を有する人工大理石板の製造方法を手順を追って例示する。まず、プレス機の熱盤上に前記硬化性アクリル系樹脂組成物を置き、更にその上に凹凸模様を有する硬質板を重ねる。もし人工大理石板の両面に凹凸模様が必要な場合は凹凸模様を有する硬質板を前記硬化性アクリル系樹脂組成物の下部にも使用すればよい。なお、型くずれを防ぐために前記硬化性アクリル系樹脂組成物の周囲に型枠を使用することもできる。この場合は熱圧中に圧力を変化させる関係上型枠が弾力性を有することが望ましく、例えば型枠上部に弾性シーリング材が使用される。

【0012】ついで、温度100～140℃、圧力を30 kg/cm²未満の低圧で0.5～3分間該硬化性アクリル系樹脂組成物の表面が硬化する程度まで熱圧成形する。この時、該硬化性アクリル系樹脂組成物中の部分重合アクリル系樹脂単量体の一部が滲み出して該硬化性アクリル系樹脂組成物全体を薄く覆い、それが熱によって硬化して凹凸模様を有する透明な被膜となる。続いて、圧力を30 kg/cm²以上の高圧にして熱圧成形する。この時点では既に該硬化性アクリル系樹脂組成物の表面が硬化しているため型くずれすることなく熱圧成形でき全体が硬化して表面に凹凸模様を有する人工大理石板が得られる。

【0013】最初のプレス圧力を30 kg/cm²以上の高圧にすると表面が硬化していないため加熱により流動性を持った硬化性アクリル系樹脂組成物が系外に流れだしたり、硬化時の体積収縮が急激に起こり、正確な凹凸模様が形成できなくなるので好ましくない。最初のプレス圧力は10～20 kg/cm²程度が特に好ましい。

【0014】

【作用】本発明で使用する硬化性アクリル系樹脂組成物を低圧でプレスすると、該硬化性アクリル系樹脂組成物が過度に流動することなく、表面に透明な部分重合アクリル系単量体が滲みだし、プレス機の熱板の熱によって硬化して、表面に凹凸模様が形成された透明で光沢のある被膜が形成される。被膜が形成された後に高圧でプレスしても内部の未硬化の硬化性アクリル系樹脂組成物が被膜によって保護されているため外部に流出することなく硬化する。また、硬化性アクリル系樹脂組成物中の充

填材の粒径が小さいので微細な凹凸模様でも容易に形成することが可能である。

【0015】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

製造例

ポリメチルメタクリレートと10%含むメチルメタクリレートシラップ80重量部とネオペンチルグリコールジメタクリレート20重量部に重合触媒を加えて50℃で3時間重合させて重合体含有率が31%のゲル状の部分重合メタクリレート単量体を得た。こうして得られた部分重合アクリル系単量体を粉碎して得られたペレット40重量部と水酸化アルミニウム60重量部とを十分混合して硬化性アクリル系樹脂組成物とした。このものは室温では粒状で、加熱すると流動する性質を示した。

【0016】実施例

製造例で得られた硬化性アクリル樹脂組成物1をプレス機の下部熱盤5'上に設置した型枠2に充填し、該型枠2と接触する部分に弾性シーリング材3を貼着した深さ100μmの凹凸模様を有する鏡面加工ステンレス板4をその上に重ねて、プレス機の上下熱盤5、5'により温度130℃、圧力25 kg/cm²で1分間熱圧し、続いて圧力を30 kg/cm²に加圧して10分間保持して該硬化性アクリル系樹脂組成物1を硬化後、冷却して型枠から取り出した。得られた人工大理石板は厚みが3 mmであり、表面にステンレス板4と同じ凹凸模様を有する光沢の優れたものであった。

【0017】

【効果】本発明によって、短時間で精密な意匠性に優れた凹凸模様を有する人工大理石板が製造できるようになったので、更に人工大理石板の利用範囲を広げることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

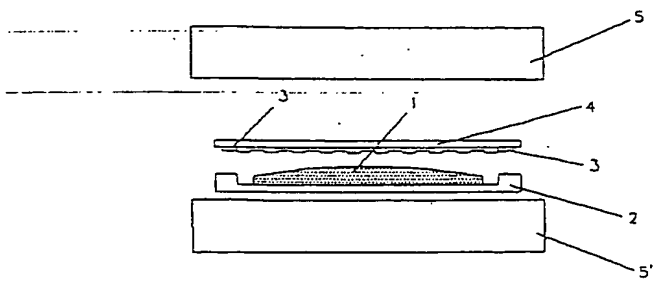
【図1】本発明の人工大理石板の製造工程を示した概略図であり（A）は熱圧成形前、（B）は熱圧成形中である。

【図2】本発明で得られた人工大理石板の一例を示す斜視図である。

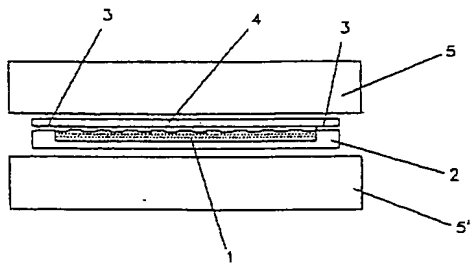
【符号の説明】

- | | |
|----|---------------|
| 1 | 硬化性アクリル系樹脂組成物 |
| 2 | 型枠 |
| 3 | 弾性シーリング材 |
| 4 | 凹凸模様を有する硬質板 |
| 5 | プレス機の上部熱盤 |
| 5' | プレス機の下部熱盤 |

【図 1】



(A)



(B)

【図 2】

